

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121549

(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
C08G 65/338
G01N 1/28

(21)Application number : 2001-182747

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 18.06.2001

(72)Inventor : KAWA MANABU

(30)Priority

Priority number : 2000190556 Priority date : 26.06.2000 Priority country : JP

(54) ULTRAFINE SEMICONDUCTOR PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide ultrafine semiconductor particles having hydrophilicity, nonspecific adsorptivity to a biosubstance, and light-absorbing and emitting characteristics controlled by the quantum effect of the semiconductor crystals.

SOLUTION: These particles are prepared by bonding polyalkylene glycol residues to the surfaces of semiconductor crystals

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121549

(P2002-121549A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム [*] (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	G 2 G 0 5 2
C 0 8 G 65/338		C 0 8 G 65/338	4 H 0 0 1
G 0 1 N 1/28		G 0 1 N 1/28	F 4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-182747 (P2001-182747)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年6月18日 (2001. 6. 18)	(72) 発明者	加和 学 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-190556 (P2000-190556)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(32) 優先日	平成12年6月26日 (2000. 6. 26)	F ターム (参考)	20052 AA28 AD12 AD32 BA21 EC17 4H001 CA01 CA04 CC13 XA08 XB20 XB30 XB40 XB50 XB60 4J005 AA05 BD02 BD06
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 半導体超微粒子

(57) 【要約】

【課題】 親水性、生体物質への非特異吸着性、及び該半導体結晶の量子効果により制御された吸発光特性を有する半導体超微粒子を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレングリコール残基を半導体結晶表面に結合してなる半導体超微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコール残基を半導体結晶表面に結合してなる半導体超微粒子。

【請求項2】 ポリアルキレングリコール残基がω-メルカプト脂肪酸残基を介して半導体結晶表面に結合したものである請求項1に記載の半導体超微粒子。

【請求項3】 ポリアルキレングリコール残基がポリエチレングリコール残基である請求項1又は2に記載の半導体超微粒子。

【請求項4】 ポリエチレングリコール残基がトリエチレングリコールモノアルキルエーテル残基である請求項3に記載の半導体超微粒子。

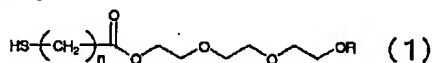
【請求項5】 半導体結晶がII-VI族化合物半導体組成又は金属酸化物組成を主体とするものである請求項1～4のいずれかに記載の半導体超微粒子。

【請求項6】 半導体結晶がコアシェル構造をなすものである請求項1～5のいずれかに記載の半導体超微粒子。

【請求項7】 メルカプト基を有するポリアルキレングリコールによる配位子交換反応を行うことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の半導体超微粒子の製造方法。

【請求項8】 下記一般式(1)で表される、ω-メルカプト脂肪酸のトリエチレングリコールエステル類。

【化1】



(但し一般式(1)において、Rは水素原子又は炭素数7以下のアルキル基を、nは20以下の自然数をそれぞれ表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体超微粒子に関する。詳しくは、優れた親水性、生体物質への非特異吸着性、及び該半導体結晶の量子効果による制御された吸光あるいは発光特性を兼ね備える新規な半導体超微粒子に関するものであり、例えば生物学的分析試薬等、水性媒体における吸光あるいは発光特性を利用する用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】 半導体ナノ結晶(Nanocrystal)等の半導体超微粒子は、量子効果によりバルクとは異なる電磁波の吸収及び発生能(以下、吸発光能という)を示すことが知られており、発光材料や記憶材料としての使用が期待されている。一方で、抗原抗体反応、細胞認識作用、あるいは遺伝子塩基対の相互作用等、基質特異的な生物学的相互作用を利用した分析手法の開発が精力的に行われており、かかる分野における分析試薬や発光プローブに半導体超微粒子の前記の吸発光能を応

用することが検討されている。

【0003】 半導体結晶の超微粒子の製造方法として、従来の真空製造プロセス、例えば分子線エビタキシー法(MBE法)、有機金属気相成長法(MOVPE法)、あるいは原子層エビタキシー法(ALD法)等が挙げられる。かかる真空製造プロセスにより高い純度の製品が得られるが、生成する超微粒子は基板上に強固に付着した状態でしか得られず溶媒や高分子等の媒質に自由に分散利用できるものではなかった。

【0004】 生物学的相互作用を利用した分析への応用には、通常、半導体超微粒子に水溶性を付与することが必要である。かかる手法として、例えばA. L. Rogachら; J. Phys. Chem. B, 103巻, 3065頁(1999)には、2-メルカプトエタノールや1-チオグリセロール等の様々なメルカプトアルコール類の共存下でセレン化カドミウム(CdSe)ナノ結晶を水溶液原料から合成し、該メルカプトアルコール類を生成するCdSeナノ結晶の表面に配位させる方法が報告されている。従って、この方法は多数の水酸基を表面に有する半導体超微粒子を与える。しかし前記の分析分野への応用を考えた場合、水酸基は水素結合におけるプロトン供与体として機能するので、非特異的相互作用による無差別な生体物質の吸着を引き起こしやすく、基質特異的な分析精度を悪化させる懸念があった。

【0005】 また、米国特許5990479号(1999)には、半導体ナノ結晶表面に、特定の物質(Substance)との親和力を有する「親和性分子」(Affinity molecules:例えば抗体、核酸、タンパク質、多糖類、あるいは糖、ペプチド、薬剤、配位子等の低分子)を「連結剤」(Linking agent)を介して結合した、生物学的応用を主な目的とする半導体ナノ結晶プローブの概念が開示されている。この特許公報では、半導体ナノ結晶表面に、将来「親和性分子」を結合させることが可能な反応性官能基(例えばカルボキシル基、アミノ基、あるいは尿素基-NHCONH₂、等)を有する「連結剤」を表面に固定した半導体超微粒子の合成までを実施例とし、これら官能基に「親和性分子」としてアビジン(Avidin)やストレプトアビジン(Streptavidin)等のアビジン類が結合可能であること、更に、生物学的分析において既に広く用いられているアビジン類とビオチン(Biotin)残基との特異的親和力を利用することにより、ビオチン残基で標識した任意の基質が原理的に分析可能であるとの概念を述べている。しかし、前記の反応性官能基はいずれも水素結合におけるプロトン供与体として機能するので、非特異的相互作用による無差別な生体物質の吸着を引き起こしやすく、基質特異的な分析精度を悪化させる懸念があった。更に、生物学的活性点であるアビジン類の半導体超微粒子表面への結合量が制御されないため、分析試薬としての分析精度におい

て満足できる技術ではなかった。

【0006】WO0017656には、イオン性官能基、即ちカルボキシレート基又はスルホネート基を分子末端に有するアルカンチオール類を配位子とする水溶性半導体超微粒子が開示されている。この技術により優れた水溶性が達成されるが、該イオン性官能基による前記同様の非特異的相互作用の問題が依然としてあり、しかも水性溶液のイオン強度（例えば共存する塩の濃度）や水素イオン濃度により半導体超微粒子の溶解性が非常に大きく変動する欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、実質的にプロトン供与体又はイオン性官能基として機能せず前記非特異的相互作用を顕著に抑制する水溶性構造であるポリアルキレングリコール残基を表面に結合している半導体超微粒子の提供にある。

【0008】

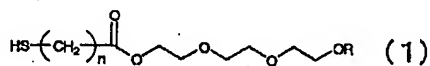
【課題を解決するための手段】本発明者は前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレングリコールに代表されるポリアルキレングリコール残基を、例えばω-メルカプト脂肪酸残基（但し「ω-」は末端に結合していることを表す化学での一般的な接頭語である）を介して半導体結晶表面に結合した場合、該半導体結晶の優れた発光能を維持したまま水溶性を付与可能であることを見だし本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明の第1の要旨は、ポリアルキレングリコール残基を表面に結合してなる半導体超微粒子、に存する。また本発明の第2の要旨は、メルカプト基を有するポリアルキレングリコールによる配位子交換反応を行うことを特徴とする本発明の半導体超微粒子の製造方法、に存する。

【0010】さらに本発明の第3の要旨は、かかる半導体超微粒子に水溶性配位子として使用される、下記一般式（1）で表されるω-メルカプト脂肪酸のトリエチレングリコールエステル類、に存する。

【0011】

【化2】



（但し一般式（1）において、Rは水素原子又は炭素数7以下のアルキル基を、nは20以下の自然数をそれぞれ表す。）

【0012】

【発明の実施の形態】〔ポリアルキレングリコール残基〕本発明におけるポリアルキレングリコール残基とは、下記一般式（2）で表される重合体である。

【0013】

【化3】 $-(\text{R}'\text{O})_m-\text{R}'$ (2)

（但し一般式（2）において、R'は炭素数2～6のアルキレン基を、R'は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数10以下のアリール基及び炭素数2～5のアシル基からなる群から任意に選択される構造を、mは50以下の自然数をそれぞれ表す。）

一般式（2）におけるR'の具体例としては、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、シクロペンチレン基、n-ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはエチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基等の炭素数2～4のアルキレン基が、更に好ましくはエチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数2又は3のアルキレン基が、最も好ましくはエチレン基が使用される。一般式（2）において、1残基中に複数種のR'が混在していても構わず、この場合の共重合順序（シーケンス）にも制限はない。

【0014】一般式（2）におけるR'に使用されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、ベンジル基、ビニルベンジル基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等の炭素数3以下のアルキル基が、更に好ましくはメチル基又はエチル基が、最も好ましくはメチル基が使用される。該R'に使用されるアリール基の具体例としては、フェニル基、トルイル基（モノメチルフェニル基）、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ヒリジル基、モノメチルヒリジル基、ジメチルヒリジル基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはフェニル基あるいはヒリジル基が使用される。前記R'に使用されるアシル基の具体例としては、アセチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、マレオイル基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはアセチル基が使用される。水溶性の点で水素原子もR'として好適に使用されるが、この場合末端の水酸基を形成し水素結合におけるプロトン供与体となる場合があるので、生体物質との非特異的吸着が増大する場合がある。

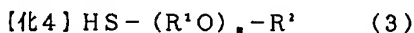
【0015】なお、前記例示のR'の具体構造のうち、ビニル基、ビニルベンジル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、マレオイル基等の重合性基を用いると、本発明の半導体超微粒子が例えばラジカル重合性モノマー類やイオン重合性モノマー類との共重合性を獲得する場合がある。一般式（2）における自然数mは、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、最も好ましくは10以下である。

【0016】一般式(2)の特に好ましい構造として、トリエチレングリコール残基(R^1 がエチレン基、 $n=3$)が挙げられ、更に好ましいのは R^2 がメチル基又はエチル基であるトリエチレングリコールモノアルキルエーテル残基であり、最も好ましいのは R^2 がメチル基であるトリエチレングリコールモノメチルエーテル残基(以下MTEG残基と略記)である。

【0017】かかるポリアルキレングリコール残基は、本発明においては任意の結合様式により後述する半導体結晶の表面に配位子として結合され、本発明の半導体超微粒子を与える。かかる結合様式としては、半導体結晶が含有する元素に対して可能な任意の結合様式、例えば配位結合、共有結合、イオン結合等が挙げられ、具体的には、メルカプト基(別称チオール基:SH)、スルフィド結合(別称チオエーテル結合)、あるいはジスルフィド結合($-S-S-$)、チオ尿素基($NHCSNH_2$)等の含硫黄構造、ホスフィンオキシド基($O=P$)等の含リン構造、ニトリル基、アミノ基、あるいはビリジル基等の含窒素構造等の配位性構造を利用した結合様式が例示される。これらのうち好ましいのは、メルカプト基又はホスフィンオキシド基を利用した結合であり、中でもメルカプト基の利用が最適である。これは、メルカプト基が半導体結晶表面に存在する遷移金属元素への強い配位力を有することに起因するものと考えられる。メルカプト基等の前記例示の配位性構造と半導体結晶表面との実際の結合構造は明らかではないが、例えばメルカプト基の硫黄原子の配位結合、あるいは金属元素と該硫黄原子との共有結合あるいはイオン結合等の存在が推定される。

【0018】半導体結晶への配位子として使用されるメルカプト基を有するポリアルキレングリコールの具体的な構造としては、後述する ω -メルカプト脂肪酸のポリアルキレングリコールエステル類の他、下記一般式(3)で表される ω -メルカプトポリアルキレングリコール類も例示される。

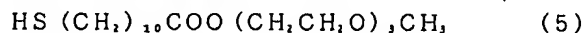
【0019】



但し一般式(3)における R^1 、 R^2 、及び m とこれらの好ましい場合の例示は全て前記一般式(2)の場合と同一である。

【0020】本発明の半導体超微粒子は、複数種のポリアルキレングリコール残基を含有していても構わない。

【 ω -メルカプト脂肪酸残基】本発明においてポリアルキレングリコール残基は、 ω -メルカプト脂肪酸残基を*



前記一般式(1)のエステル類は、例えば、3-メルカプトプロパン酸や11-メルカプトウンデカン酸等の ω -メルカプト脂肪酸と過剰当量のポリアルキレングリコールとを硫酸やp-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水エステル化させる方法(必要に応じ加熱や減圧脱

*介して好ましく半導体結晶表面に結合される。ここで言う ω -メルカプト脂肪酸残基とは、下記一般式(4)で表される構造である。

【0021】

[化5]

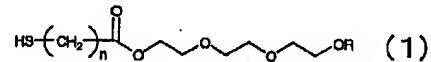


但し一般式(4)において p は20以下の自然数を、破線の丸印はポリアルキレングリコール残基を結合する位置を、それぞれ表す。ポリアルキレングリコール残基と ω -メルカプト脂肪酸残基との結合様式には制限はないが、通常、エステル結合、アミド結合、あるいは炭素-炭素単結合のいずれかとする。即ち、エステル結合とする場合、前記一般式(2)における左端 R^1 の炭素原子と前記一般式(4)におけるカルボニル基の炭素原子とが例えば1つの酸素原子を介して結合する様式、アミド結合とする場合は同様に1つの窒素原子を介して結合する様式となる。かかるアミド結合には1級アミドと2級アミドの両者が可能である。

【0022】配位子として好ましく使用されるポリアルキレングリコール残基と ω -メルカプト脂肪酸残基とが結合した分子構造としては、下記一般式(1)で表される、 ω -メルカプト脂肪酸のトリエチレングリコールエステル類が例示される。

【0023】

[化6]



但し一般式(1)において、 R は水素原子又は炭素数7以下のアルキル基を、 n は20以下の自然数をそれぞれ表す。 R として使用されるアルキル基の例示は、前記一般式(2)における R^2 の場合と同一である。一般式(1)において自然数 n は、好ましくは1~17、更に好ましくは3~14、最も好ましくは6~10であり、この自然数 n の値が6以上であると半導体結晶を外界から保護してその吸発光特性を安定化する効果が見られる場合がある。特に好ましい具体的化合物としては、下記式(5)の11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステルが例示される。

【0024】

[化7]

水を施し平衡反応を加速する)、該 ω -メルカプト脂肪酸のメチルエステルやエチルエステル等の低級アルキルエステルと過剰当量のポリアルキレングリコールとを硫酸やp-トルエンスルホン酸等の強酸やルイス酸等の触媒存在下エステル交換反応させる方法(必要に応じ加熱

や減圧を施し平衡反応を加速する)、該 ω -メルカプト脂肪酸を相当する酸塩化物や酸無水物等の活性種に変換し次いで塩基存在下ポリアルキレングリコールと縮合反応させる方法等により合成される。

【0025】〔半導体超微粒子〕本発明の半導体超微粒子は、後述するような半導体結晶を主体とし、その表面に前記ポリアルキレングリコール残基を結合したものである。従って、本発明の半導体超微粒子は、半導体結晶とその表面に結合したポリアルキレングリコール残基とを必須構成成分とする。

【0026】本発明に用いられる半導体結晶は、量子効果により制御されるエキシトン吸発光帯をその吸発光スペクトルに有するものであるのが好ましい。応用上特に有用な吸発光波長範囲は遠紫外～赤外領域の光であり、通常150～1000nm、好ましくは180～800nm、更に好ましくは200～600nm、最も好ましくは220～400nm程度の範囲である。前記エキシトン吸発光帯の波長は、現象論的には該半導体結晶の粒径に依存する。

【0027】該半導体結晶は、半導体単結晶、複数半導体結晶組成が相分離した混晶、相分離の観察されない混合半導体結晶のいずれでも構わず、後述するコアシェル構造をとっていても構わない。かかる半導体結晶の粒径は、数平均粒径として通常0.5～20nm、量子効果による吸発光波長の制御性の点で好ましくは1～15nm、更に好ましくは2～12nm、最も好ましくは3～10nmとする。この数平均粒径の決定には、与えられた半導体超微粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像より測定される数値を用いる。即ち、観察される半導体結晶の粒子像と同面積の円の直径を該粒子像の粒径と定義する。こうして決定される粒径を用い、例えば公知の画像データの統計処理手法により該数平均粒径を算出するが、かかる統計処理に使用する半導体結晶の粒子像の数(統計処理データ数)は可及的多いことが当然望ましく、本発明においては、再現性の点で無作為に選ばれた該粒子像の個数として最低でも50個以上、好ましくは80個以上、更に好ましくは100個以上とする。該数平均粒径が大きすぎると、凝集性が極端に増大したり量子効果によるエキシトン吸発光の制御性が低下する場合があります。一方該数平均粒径が小さすぎると半導体結晶粒子の独立した結晶としての機能(例えば発光能を与えるバンド構造の形成)が低下したり、製造時の単離収率が極端に低下する場合があります、いずれも好ましくない。なお、半導体結晶が含有する元素の原子番号が小さくTEM観察における電子線によるコントラストが得にくい場合には、半導体超微粒子の原子間力顕微鏡(AFM)による観察や溶液での光散乱や中性子散乱測定に元素分析等の組成分析結果を組み合わせても粒径を見積もることができる。

【0028】該半導体結晶の粒径分布に制限はないが、

半導体結晶のエキシトン吸発光帯を利用する場合、かかる分布を変えることで吸発光帯波長幅を変化させることができる。なお、かかる波長幅を狭くする必要がある場合には該粒径分布を狭くするが、通常、標準偏差として $\pm 40\%$ 以内、好ましくは $\pm 30\%$ 以内、更に好ましくは $\pm 20\%$ 以内、最も好ましくは $\pm 10\%$ 以内とする。この標準偏差の範囲を超えた粒径分布の場合、エキシトン吸発光帯の波長幅を狭くする目的を十分に達成することが困難となる。

- 10 【0029】〔半導体結晶の組成〕前記半導体結晶の組成例を組成式で表すと、C、Si、Ge、Sn等の周期表第14族元素の単体、P(黒リン)等の周期表第15族元素の単体、SeやTe等の周期表第16族元素の単体、SiC等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、 SnO_2 、 Sn(II)Sn(IV)S_2 、 SnS_2 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(あるいはIII-V族化合物半導体)、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 TlCl 、 TlBr 、 TlI 等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(あるいはII-VI族化合物半導体)、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、 Cu_2O 、 Cu_2Se 等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 AgCl 、 AgBr 等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、 NiO 等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、 CoO 、 CoS 等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、 Fe_2O_3 等の酸化鉄類、 FeS 等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、 MnO 等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、 MoS_2 、 WO_2 等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、 VO 、 VO_2 、 Ta_2O_5 等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O 、 Ti_3O_4 等の酸化チタン類(結晶型はルチル型、ルチル/アナターゼの混晶型、アナターゼ型のいずれでも構わない)、 ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、 CdCr_2

O_2 、 CdCr_2Se_4 、 CuCr_2S_4 、 HgCr_2Se_4 等のカルコゲンスピネル類、あるいは BaTiO_3 等が挙げられる。なお、G. Schmidら; Adv. Mater., 4巻, 494頁(1991)に報告されている(BN) $_{11}$ 、 $(\text{BF}_2)_{11}$ 、 F_{11} や、D. Fenskeら; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29巻, 1452頁(1990)に報告されている $\text{Cu}_{11}\text{Se}_{11}$ 、(トリエチルホスフィン) $_{11}$ のように構造の確定されている半導体クラスターも同様に例示される。

【0030】これらのうち実用的に重要なものは、例えば SnO_2 、 SnS_2 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 等のIII-V族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等のII-VI族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、 Fe_2O_3 等の酸化鉄類や FeS 等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物である。

【0031】これらの中でも、 SnO_2 、 GaP 、 In_2O_3 、 InN 、 InP 、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdO 、 CdS 、前記酸化チタン類や ZrO_2 、 MgS 等は高い屈折率を有する特徴がありしかも毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性の点で好ましく、この観点では SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 ZnS 、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の毒性の高い陽性元素を含まない組成は更に好ましく、中でも ZnO 、あるいは前記の酸化チタン類(高屈折率性のためにはルチル型結晶が特に好ましい)や ZrO_2 等の金属酸化物半導体結晶は最も好ましい。なお、ルチル型酸化チタン結晶粒子の長波長側吸収端はバルク状態では通常400nm付近であるが、該結晶粒子の数平均粒径を前記範囲とすることで該長波長側吸収端波長をより短波長にずらすことが可能となり、可視領域での無色性を向上させる長所が生じる場合がある。また、酸化鉄類やコバルトブルー(Co と Al の複合酸化物)等、可視領域に吸収能のある着色した半導体結晶は、顔料等の色材用途に重要である。

【0032】実用的に重要な可視領域とその近傍に発光帯を有する GaN 、 GaP 、 GaAs 、 InN 、 InP 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 等のII-VI族化合物半導体、 In_2O_3 、 In_2S_3 等が重要であり、中でも半導体結晶の粒径の制御性と発光能から好適なのは ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 等のII-VI族化合物半導体であり、特に ZnSe 、 CdS 、 CdSe 等がこの目的では更に好適に用いられる。

【0033】前記で例示した任意の半導体結晶の組成には、必要に応じて微量のドーパ物質(故意に添加する不純物の意味)として例えば Al 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Cl 、 Ce 、 Eu 、 Tb 、 Er 等の元素を加えても構わない。

【コアシェル型半導体結晶】前記半導体結晶は、例えばA. R. Kortanら; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 1327頁(1990)あるいは米国特許5985173号明細書(1999)に報告されているように、その半導体結晶の電子励起特性を改良する目的で内核(コア)と外殻(シェル)からなるいわゆるコアシェル構造とすると、該コアを成す半導体結晶の量子効果の安定性が改良される場合があるので、エキシトン吸発光帯を利用する用途に好適な場合がある。この場合、シェルの半導体結晶の組成として、禁制帯幅(バンドギャップ)がコアよりも大きなものを起用することによりエネルギー的な障壁を形成せしめることが一般に有効である。これは、外界の影響や結晶表面での結晶格子欠陥等の理由による望ましくない表面準位等の影響を抑制する機構によるものと推測される。

【0034】かかるシェルに好適に用いられる半導体結晶の組成としては、コア半導体結晶のバンドギャップにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.0電子ボルト以上であるもの、例えば BN 、 BaS 、 GaN や GaP 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS や MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。これらのうちより好ましいシェルとなる半導体結晶組成は、 BN 、 BaS 、 GaN 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.3電子ボルト以上のものであり、最も好ましいのは BN 、 BaS 、 GaN 、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 MgS 、 MgSe 等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.5電子ボルト以上のものであり、化学合成上 ZnS は最も好適に使用される。

【0035】本発明における半導体結晶に用いられる特

に好適なコア-シェル組成の組み合わせ例を組成式で表現すると、 $CdSe-ZnS$ 、 $CdSe-ZnO$ 、 $CdSe-CdS$ 、 $CdS-ZnS$ 、 $CdS-ZnO$ 等が挙げられる。

【補助的配位子】本発明の半導体結晶超微粒子は、凝集等の好ましくない作用を抑制して安定化させる目的で前記ポリアルキレングリコール残基以外の補助的配位子をその表面に有していても構わない。かかる配位子を以下例示する。

(a) 硫黄含有化合物・・・メルカプトエタン、1-メルカプト-*n*-プロパン、1-メルカプト-*n*-ブタン、1-メルカプト-*n*-ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン、1-メルカプト-*n*-オクタン、1-メルカプト-*n*-デカン等のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-*tert*-ブチルチオフェノール、4-ヒドロキシチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジヘキシルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド、ジデシルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジヘキシルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジデシルジスルフィド等のジアルキルジスルフィド類、チオ尿素、チオアセタミド等のチオカルボニル基を有する化合物、チオフェン等の硫黄含有芳香族化合物等。

(b) リン含有化合物・・・トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド(略称TOP O)、トリデシルホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等。

(c) 窒素含有化合物・・・ピリジンやキノリン等の窒素含有芳香族化合物、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の2級アミン類、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、2-アミノエタノール等の1級アミン類、ニトリロ三酢酸トリエチルエステル等のアミノ基を有するカルボン酸エステル類等。

【0036】これら例示した補助的配位子のうち好ましいのは、メルカプトエタン、1-メルカプト-*n*-プロ

パン、1-メルカプト-*n*-ブタン、1-メルカプト-*n*-ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン等の炭素数6以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-*tert*-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等の総炭素数8以下のジアルキルスルホキシド類等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィンオキシド類等のリン含有化合物、及びヘキサデシルアミン等の1級アミン類であり、中でもメルカプトエタン、1-メルカプト-*n*-ブタン等の炭素数4以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-*tert*-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィン類、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィンオキシド類等のリン含有化合物が更に好適である。

【0037】【半導体結晶の製造方法】従来行われている下記の半導体結晶の製造方法等、任意の方法を使用して構わないが、好適な方法として以下の3つの液相法が例示される。

(a) 原料水溶液を非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ酸逆ミセル相中にて結晶成長させる方法(以下「逆ミセル法」と呼ぶ)であり、例えばB. S. Zouら: Int. J. Quant. Chem., 72巻, 439(1999)に報告されている方法である。汎用的な反応釜において公知の逆ミセル安定化技術が利用でき、比較的安価かつ化学的に安定な塩を原料とすることができ、しかも水の沸点を超えない比較的低温で行われるため工業生産に適した方法である。但し、下記のホットソープ法の場合に比べて現状技術では発光特性に劣る場合がある。

(b) 熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させる方法(以下、ホットソープ法と呼ぶ)であり、例えば前記のKatarira著の文献に報告されている方法である。前記の逆ミセル法に比べて粒径分布と純度に優れた半導体結晶粒子が得られ、生成物は発光特性に優れた有機溶媒に通常可溶である特徴がある。ホットソープ法における液相での結晶成長の過程の反応速度を望ましく制御する目的で、半導体構成元素に適切な配位力のある配位性有機化合物が液相成分(溶媒と配位子を兼ねる)として選択される。かかる配位性有機化合物の

例としては、前記トリアルキルホスフィン類、前記トリアルキルホスフィンオキシド類、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の ω -アミノアルカン類、前記ジアルキルスルホキシド類等が挙げられる。これらのうち、前記のTOP O等のトリアルキルホスフィンオキシド類やヘキサデシルアミン等の ω -アミノアルカン類等が好適である。

(c) 前記のホットソープ法と類似の半導体結晶成長を伴う溶液反応であるが、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で行う方法が古くから知られている(例えば

P. A. Jackson; J. Cryst. Growth, 3-4巻, 395頁(1968)等)。かかる方法は、ゾル-ゲル法と呼ばれて分類されることもある。
【0038】前記3つの液相製造方法に使用可能な半導体原料物質としては、周期表第2~15族から選ばれる陽性元素を含有する物質と、周期表第15~17族から選ばれる陰性元素を含有する物質が挙げられる。例えば前記のホットソープ法では、ジメチルカドミウムやジエチル亜鉛等の有機金属類と、セレン単体をトリオクチルホスフィンやトリブチルホスフィン等の3級ホスフィン類に溶解させたものやビス(トリメチルシリル)スルフィド等のカルコゲニド元素化合物とをTOP O中で反応させる方法が好適に用いられる。また、前記(c)の溶液反応で例えば酸化亜鉛を製造する場合に、L. Spanhel; J. Am. Chem. Soc., 113巻, 2826頁(1991)に記載の酢酸亜鉛と水酸化リチウムとをエタノール中で反応させる方法が好適に用いられる。半導体原料物質が複数種ある場合、これらをあらかじめ混合しておいても良く、あるいはこれらをそれぞれ単独で反応液相に注入しても良い。これら原料は、適当な希釈溶媒を用いて溶液にして使用しても構わない。

【0039】半導体原料化合物となる陽性元素含有化合物の例としては、ジエチルマグネシウムやジ-n-ブチルマグネシウム等の周期表第2族元素のジアルキル化合物、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム等の周期表第2族元素のアルキルハロゲン化合物、ヨウ化マグネシウム等の周期表第2族元素のジハロゲン化合物、四塩化チタン(IV)、四臭化チタン(IV)、四ヨウ化チタン(IV)等の周期表第4族元素のハロゲン化合物、二塩化バナジウム(II)、四塩化バナジウム(IV)、二臭化バナジウム(II)、四臭化バナジウム(IV)、二ヨウ化バナジウム(II)、四ヨウ化バナジウム(IV)、五塩化タンタル(V)、五臭化タンタル(V)、五ヨウ化タンタル(V)等の周期表第5族元素のハロゲン化合物、三臭化クロム(III)、三ヨウ化クロム(III)、四塩化モリブデン(IV)、四臭化モリブデン(IV)、四ヨウ化モリブデン(IV)、四塩化タングステン(IV)、四臭化タングステン(IV)等の周期表第6族元素のハロゲン化

物、二塩化マンガン(II)、二臭化マンガン(II)、二ヨウ化マンガン(II)等の周期表第7族元素のハロゲン化合物、二塩化鉄(II)、三塩化鉄(III)、二臭化鉄(II)、三臭化鉄(III)、二ヨウ化鉄(II)、三ヨウ化鉄(III)等の周期表第8族元素のハロゲン化合物、二塩化コバルト(II)、二臭化コバルト(II)、二ヨウ化コバルト(II)等の周期表第9族元素のハロゲン化合物、二塩化ニッケル(II)、二臭化ニッケル(II)、二ヨウ化ニッケル(II)等の周期表第10族元素のハロゲン化合物、ヨウ化銅(I)等の周期表第11族元素のハロゲン化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-ヘキシル亜鉛、ジシクロヘキシル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジメチル水銀(II)、ジエチル水銀(II)、ジベンジル水銀(II)等の周期表第12族元素のジアルキル化合物、塩化メチル亜鉛、臭化メチル亜鉛、ヨウ化メチル亜鉛、ヨウ化エチル亜鉛、塩化メチルカドミウム、塩化メチル水銀(II)等の周期表第12族元素のアルキルハロゲン化合物、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二ヨウ化亜鉛、二塩化カドミウム、二臭化カドミウム、二ヨウ化カドミウム、二塩化水銀(II)、塩化ヨウ化亜鉛、塩化ヨウ化カドミウム、塩化ヨウ化水銀(II)、臭化ヨウ化亜鉛、臭化ヨウ化カドミウム、臭化ヨウ化水銀(II)等の周期表第12族元素のジハロゲン化合物、トリメチルホウ素、トリ-n-プロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-n-ブチルガリウム(III)、トリメチルインジウム(III)、トリエチルインジウム(III)、トリ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のトリアルキル化合物、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、ヨウ化ジエチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルガリウム(III)、塩化ジ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のジアルキルモノハロゲン化合物、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二ヨウ化エチルアルミニウム、二塩化n-ブチルアルミニウム、二塩化n-ブチルガリウム(III)、二塩化n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のモノアルキルジハロゲン化合物、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウム、三塩化ガリウム(III)、三臭化ガリウム(III)、三ヨウ化ガリウム(III)、三塩化インジウム(III)、三臭化インジウム(III)、三ヨウ化インジウム(III)、二塩化臭化ガリウム(III)、二塩化ヨウ化ガリウム(III)、塩化二ヨウ化ガリウム(II I)、二塩化ヨウ化インジウム(III)等の周期表第13

族元素のトリハロゲン化物、四塩化ゲルマニウム (I V)、四臭化ゲルマニウム (IV)、四ヨウ化ゲルマニウム (IV)、二塩化錫 (II)、四塩化錫 (IV)、二臭化錫 (II)、四臭化錫 (IV)、二ヨウ化錫 (II)、四臭化錫 (IV)、二塩化二ヨウ化錫 (IV)、四ヨウ化錫 (IV)、二塩化鉛 (II)、二臭化鉛 (II)、二ヨウ化鉛 (II) 等の周期表第 14 族元素のハロゲン化物、ジフェニルシラン等の周期表第 14 族元素の水素化物やアルキル化物、トリメチルアンチモン (III)、トリエチルアンチモン (III)、トリ- n -ブチルアンチモン (III)、トリメチルビスマス (III)、トリエチルビスマス (III)、トリ- n -ブチルビスマス (III) 等の周期表第 15 族元素のトリアルキル化物、二塩化メチルアンチモン (II I)、二臭化メチルアンチモン (III)、二ヨウ化メチルアンチモン (III)、二ヨウ化エチルアンチモン (II I)、二塩化メチルビスマス (III)、二ヨウ化エチルビスマス (III) 等の周期表第 15 族元素のモノアルキルジハロゲン化物、三塩化砒素 (III)、三臭化砒素 (II I)、三ヨウ化砒素 (III)、三塩化アンチモン (II I)、三臭化アンチモン (III)、三ヨウ化アンチモン (III)、三塩化ビスマス (III)、三臭化ビスマス (II I)、三ヨウ化ビスマス (III) 等の周期表第 15 族元素のトリハロゲン化物等が挙げられる。

【0040】なお、四塩化ゲルマニウム (IV)、四臭化ゲルマニウム (IV)、四ヨウ化ゲルマニウム (IV)、二塩化錫 (II)、四塩化錫 (IV)、二臭化錫 (II)、四臭化錫 (IV)、二ヨウ化錫 (II)、四臭化錫 (IV)、二塩化二ヨウ化錫 (IV)、四ヨウ化錫 (IV)、二塩化鉛 (I I)、二臭化鉛 (II)、二ヨウ化鉛 (II) 等の周期表第 14 族元素のハロゲン化物、ジフェニルシラン等の周期表第 14 族元素の水素化物やアルキル化物は、単独で Si、Ge、Sn 等の周期表第 14 族元素の単体半導体の超微粒子の原料として使用される場合がある。

【0041】半導体原料化合物となる陰性元素含有化合物の例としては、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の周期表第 15～17 族元素の単体、アンモニア、ホスフィン (PH_3)、アルシン (AsH_3)、スチピン (SbH_3) 等の周期表第 15 族元素の水素化物、トリス (トリメチルシリル) アミン、トリス (トリメチルシリル) ホスフィン、トリス (トリメチルシリル) アルシン等の周期表第 15 族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第 16 族元素の水素化物、ビス (トリメチルシリル) スルフィド、ビス (トリメチルシリル) セレニド等の周期表第 16 族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第 16 族元素のアルカリ金属塩、トリブチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセ

レニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の周期表第 17 族元素の水素化物、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第 17 族元素のシリル化物が挙げられる。これらのうち、反応性や化合物の安定性・操作性の点で、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン、テルル、ヨウ素等の周期表第 15～17 族元素の単体、トリス (トリメチルシリル) ホスフィン、トリス (トリメチルシリル) アルシン等の周期表第 15 族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第 16 族元素の水素化物、ビス (トリメチルシリル) スルフィド、ビス (トリメチルシリル) セレニド等の周期表第 16 族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第 16 族元素のアルカリ金属塩、トリブチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第 17 族元素のシリル化物等が好適に用いられ、中でもリン、砒素、アンチモン、硫黄、セレン等の周期表第 15 及び 16 族元素の単体、トリス (トリメチルシリル) ホスフィン、トリス (トリメチルシリル) アルシン等の周期表第 15 族元素のシリル化物、ビス (トリメチルシリル) スルフィド、ビス (トリメチルシリル) セレニド等の周期表第 16 族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第 16 族元素のアルカリ金属塩、トリブチルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類等が特に好適に用いられる。

【0042】特に好ましい液相製造方法であるホットソープ法における前記原料化合物の反応液相への供給速度には制限はないが、生成する半導体結晶超微粒子の粒径分布を狭くする場合には、0.1～60 秒程度の短時間に所定量を注入することが好適な場合がある。また、原料溶液の注入後の適切な結晶成長反応時間 (流通法の場合には滞留時間) は、半導体種や所望の粒径あるいは反応温度により変動するが、代表的な条件としては 200～350℃程度の反応温度で 1 分～10 時間程度である。

【0043】かかるホットソープ法では半導体結晶の成長反応終了後、通常単離精製を行う。この方法としては、液相成分の濃縮、あるいは沈殿法が好適である。沈殿法の好ましい代表的な手順は以下の通りである。即ち、反応液の固化温度に至らない程度に冷却後トルエンやヘキサン等を添加して室温での固化性を抑制し、次の

10

20

30

40

50

で半導体超微粒子の貧溶媒、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等の低級アルコール類、あるいは水と混合して半導体超微粒子を析出せしめ、これを遠心分離やデカンテーション等の物理的な手段で分離する手順である。こうして得られる析出物をトルエンやヘキサン等に再度溶解し析出・分離の手順を繰り返すことで更に精製度を上げることが可能である。沈殿溶媒は混合溶媒としても構わない。

【0044】【ポリアルキレングリコール残基の半導体結晶表面への結合】前記に例示したような任意の製造方法で得られる半導体結晶に、メルカプト基やホスフィンオキシド基等に代表される前記の配位性構造を利用してポリアルキレングリコールを結合させる方法に制限はない。その一例として、メルカプト基を有するポリアルキレングリコール（以下PAG-SHと略記）を半導体結晶の表面に配位させる方法が挙げられ、具体的には、前記ホットソープ法により得られるTOPO等の配位性有機化合物を表面に有する半導体超微粒子をPAG-SHと液相中で接触させる配位子交換反応が可能である。この場合、必要に応じて後述するような溶剤を使用した溶液としても良く、使用するPAG-SHが反応条件において液体である場合には、PAG-SH自身を溶媒として使用し他の溶剤を添加しない反応形式も可能である。

【0045】かかる配位子交換反応条件としては、例えば、X. Pengら; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36巻, 145頁(1997)に記載の方法に準じてメタノール等アルコール類中で行う方法、M. Bruchez Jr. ら; Science, 281巻, 2013頁(1998)に記載の方法に準じてジメチルスルホキシドとメタノール等アルコール類の混合溶媒中で行う方法、あるいはC. W. Warrenら; Science, 281巻, 2016頁(1998)に記載の方法に準じてクロロホルム等ハロゲン化溶剤中で行う方法等が挙げられる。また、前記のX. Pengら; J. Am. Chem. Soc., 119巻, 7019頁(1997)に報告されているように、前記のホットソープ法により得られるトリオクチルホスフィンオキシド等の配位性有機化合物を表面に有する半導体超微粒子をビリジン等の弱配位性化合物（通常溶媒として大過剰量用いる）含む液相に分散して該配位性有機化合物を除去する方法も応用可能である。即ちビリジン等の弱配位性化合物中で配位性有機化合物を除去する第一工程、次いで、PAG-SHを加える第二工程からなる二段階反応である。いずれの方法においても、必要に応じて反応液を加熱や減圧してもよい。

【0046】かかる配位子交換反応に用いられる溶剤としては、ビリジン、ルチジン、コリジン、あるいはキノリン等の含窒素芳香族化合物、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲ

ン化アルキル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-オクタン、イソオクタン等のアルカン類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等の脂肪族ケトン類、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、フェノールやクレゾール等のフェノール類、及び水等の水酸基を有する化合物、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、フェニルアミン、アニリン等の炭素数20以下程度の1級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジフェニルアミン、メチルフェニルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、メチルアニリン等の炭素数20以下程度の2級アミン類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、トリヘキシルアミン、フェニルジメチルアミン、メチルジフェニルアミン、*N*-メチルピロリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルモルホリン、ジメチルアニリン等の炭素数20以下程度の3級アミン類、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)、*N*-メチルピロリドン(NMP)等のアミド系非プロトン性溶剤、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、あるいは水等が例示される。これらの溶剤は、半導体超微粒子やその生成物等の溶解度調整等の必要に応じて、任意の種類・組み合わせ・比において混合して使用して構わない。

【0047】前記の配位子交換反応において、使用するPAG-SHの量を制御することにより、半導体結晶表面に所望量のPAG-SHを結合することが可能である。かかるPAG-SH結合量の制御により、本発明の半導体超微粒子の親水性や水溶性を制御することが可能である。本発明の半導体超微粒子におけるPAG-SHの結合量は該超微粒子の有機成分中の重量百分率(wt%)として、通常0.1~100wt%、親水性の点で好ましくは1~100wt%、更に好ましくは10~100wt%、最も好ましくは20~100wt%とする。かかる重量百分率は、核磁気共鳴スペクトル(NMR)や赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析、あるいは熱重量分析(TG)等の各種分析手法の組み合わせにより見積もることが可能である。

【0048】前記の配位子交換反応は、通常-10~250℃程度の温度範囲で行われ、有機物の熱劣化や交換反応の未完結を避けるため好ましくはこの温度範囲を0~200℃程度、更に好ましくは10~150℃程度、最も好ましくは20~120℃程度とする。一方反応時

間は原料や温度にもよるが、通常1分～100時間、好ましくは5分～70時間、更に好ましくは10分～50時間、最も好ましくは10分～30時間程度である。また、かかる配位子交換反応において、半導体超微粒子とPAG-SHを反応液に加える順序に制限はない。

【0049】かかる配位子交換反応は、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい。また、かかる配位子交換反応だけでなく超微粒子製造の後処理工程は、遮光条件が好ましい場合もある。かかる配位子交換反応の後、製品を単離するには、濾過、沈殿と遠心分離の併用、蒸留、昇華等の任意の精製方法を使用して構わないが、特に有効なのは、半導体結晶の比重が通常の有機化合物より大きいことを利用した沈殿と遠心分離の併用である。遠心分離は、配位子交換反応の生成物を含有する液体を、PAG-SHを結合した本発明の半導体超微粒子の貧溶媒（例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の炭化水素を含む有機溶剤）中に投入し、生成する沈殿を含む懸濁液を遠心分離して行われる。得られた沈殿は、デカンテーション等により上澄み液と分離し、必要に応じ溶媒洗浄や再溶解と再沈殿／遠心分離を繰り返して精製度を向上させる。再溶解には例えばトルエン等の芳香族炭化水素類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブチルアルコール等の炭素数4以下程度の低級アルコール類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、酢酸エチル等のエステル類、あるいは水等の溶媒が用いられ、これらは任意種類を混合して用いてもよい。遠心分離の回転数は、通常毎分100～8000回転程度、好ましくは毎分300～6000回転程度、更に好ましくは毎分500～4000回転程度程度とし、温度は通常-10～100℃程度、好ましくは0～80℃程度、更に好ましくは10～70℃程度、最も好ましくは20～60℃程度の範囲で行う。また、かかる精製工程も、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい場合もある。

【0050】〔用途等〕本発明の半導体超微粒子は、特定の化学構造との生物学的相互作用を有する化学構造（例えば抗体、核酸、タンパク質等）をさらに導入することにより、優れた水溶性を有し、分析精度を悪化させる非特異的吸着が従来より大幅に低減された生物学的分析試薬として利用される。

【0051】本発明の半導体超微粒子は、その親水性を生かした水性又はアルコール性塗料の原料として利用可能である。ここで言う「水性塗料」とは、水又は水を含有する混合溶媒（以下水性溶剤と称する）を溶剤とした塗料を意味する。無毒性の点で好適な混合溶媒は水とエタノールの混合物であり、好ましくは水の含有量が30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。本

発明の半導体超微粒子を含有する水性塗料は、塗布膜から水性溶剤を除去すると、配位子であるポリアルキレングリコール残基が半導体結晶を互いに凝集しがたい状況とする連続マトリクスとして機能し、該半導体結晶の吸発光特性を発揮する安定な塗膜を与えるので有用である。この場合、該水性塗料に、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、あるいはポリエチレンオキシド（PEO）等の親水性樹脂、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防霉剤、染料や顔料、ガラス繊維やガラスフレークあるいはガラスビーズ等のフィラー等、任意の添加剤を混入せしめても構わない。

【0052】本発明の半導体超微粒子は、任意の樹脂マトリクスに分散して樹脂組成物として使用しても構わない。この場合も前記の任意の添加剤等を加えて構わない。かかる樹脂組成物を製造する方法に特に制限はないが、通常、本発明の半導体超微粒子を任意の樹脂と公知の任意の方法で混合する方法、あるいは該半導体超微粒子を任意の樹脂マトリクスを与えるモノマー類と混合し、次いで該モノマー類の重合反応を進行させる方法が好適に使用される。

【0053】半導体超微粒子を任意の樹脂と混合する方法としては、熔融混練、溶液ブレンド等が挙げられる。該熔融混練の方法としては、前記に例示した熱可塑性樹脂のペレット、粉末、フレーク等と半導体超微粒子の粉末とを混合し（ドライブレンド）、次いで単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、ロール、ラボブラストミル等の任意の熔融混練機に投入し、該熱可塑性樹脂の軟化点以上の温度においてせん断を加えて熔融した熱可塑性樹脂と混合する方法等が挙げられる。このとき使用するスクリュ等の攪拌機構の形状には制限はないが、例えば二軸押出機のせん断を強化するためにニーディングディスクや逆回転ディスク等のスクリュブロックを入れても構わない。得られた樹脂組成物はストランド、樹脂塊、板、ペレット等、任意の形状で取り出して構わない。かかる熔融混練時に、水及び／又はエタノールに代表されるアルコール類等の溶媒を加えても構わず、また揮発成分を除く目的で熔融混練系の減圧（いわゆるベント引き）を行っても構わない。

【0054】該溶液ブレンドの方法としては、熱可塑性樹脂のペレット、粉末、フレーク等と半導体超微粒子の粉末あるいはフレークとを、適当な共通溶媒（代表的なものは、水やアルコール類等の水酸基を有する溶媒、ピリジン等の含窒素芳香族化合物、THFや1,4-ジオキサン等の環状エーテル類、塩化メチレンやクロロホルム等のハロゲン化アルキル類、DMFやNMP等のアミド系非プロトン性極性溶媒等）中に溶解し、かかる溶液中で十分に混合し次いで該溶媒を蒸留や乾燥により除去する方法、あるいはシクロヘキサン等の貧溶媒中に該溶液を投入して樹脂組成物を沈殿させる方法等が挙げられ

る。かかる溶解時に、必要に応じて加熱しても構わない。また、溶媒の蒸留は減圧下にて行っても構わない。該溶液調製に使用する溶媒や沈殿用の貧溶媒には、複数種の溶媒溶媒を使用しても構わない。

【0055】一方、半導体超微粒子を任意の樹脂マトリクスを与えるモノマー類と混合し次いで該モノマー類の重合反応を進行させる方法としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ノルボルナンメチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリル酸やメタクリル酸の誘導体、酢酸ビニル等のビニルエステル類、N-ビニルピロリドンやN-ビニルオキサゾリン等のN-ビニル化合物等のラジカル重合性モノマー、THF、プロピレンオキシド、エピクロヒドリン等の環状エーテル類、 ϵ -カプロラクタム等の環状アミド類、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類等の開環重合性モノマー、あるいはテトラエトキシシラン等加水分解縮合（いわゆるゾル-ゲル法）に用いられる金属アルコキシド類等の重合性モノマーにまず本発明の半導体超微粒子を溶解させ、次いで所定のモノマー重合反応を行うのが一般的である。この時適当な溶媒を併用してもよい。

【0056】前記のモノマー類には、必要に応じて架橋性多価モノマーを加えても構わず、その例としては、ラジカル重合性の架橋剤としてジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物、ビスアクリロイロキシエタン、ペンタエリスリートのテトラキス（メタ）アクリル酸エステル、ペンタエリスリートのトリス（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。かかる場合には、樹脂組成物は熱可塑性を失う場合がある。

【0057】半導体超微粒子の存在下でかかるラジカル重合性モノマーのラジカル重合を実施する場合には、通常、ラジカル開始剤を添加する。ここで使用可能なラジカル開始剤には制限はなく、例えば熱分解性のラジカル開始剤として前記のラジカル重合性モノマーに溶解性のもの、例えばアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイルやtert-ブチルペルオキシド等の過酸化化合物等が代表的であるが、水溶性のラジカル発生剤、例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カ

リウム、過硫酸リチウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩等を使用しても構わない。また光分解性のラジカル開始剤、例えば α -アミノアセトフェノンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタン-1等のアミノアセトフェノン類、他、ベンジルジメチルケタール類、グリオキシエステル類、アシルホスフィンオキシ類等も使用可能である。

【0058】前記の任意の樹脂組成物の製造方法において、半導体超微粒子を適当な有機物にあらかじめ高濃度に含有させたいいわゆるマスターバッチとして使用しても構わない。かかるマスターバッチにおけるマトリクス有機物としては、任意の熱可塑性樹脂、ワックス類、溶媒、あるいは前記の任意の重合性モノマー（架橋性多価モノマーも含む）等が使用される。かかるマスターバッチの調製方法も、前記の熔融混練や溶液ブレンド等公知の任意の方法によって構わない。

【0059】前記の任意の樹脂組成物の製造工程において、原料混合時の熱や光による酸化反応を抑制するために、不活性気体雰囲気（例えば乾燥した窒素やアルゴン等）や遮光条件が好ましい場合がある。

【0060】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、原料試薬は、特に記載がない限り、Aldrich社より供給されるものを精製を加えず使用した。但し、市販の溶剤を以下のような精製操作により精製溶媒とした。

【0061】精製トルエン・・・濃硫酸、水、飽和重曹水、更に水の順序で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥次いで濾紙で濾過し、五酸化二リン（ P_2O_5 ）を加えて大気圧にて蒸留した。

精製メタノール・・・硫酸カルシウムと水素化カルシウムで乾燥した後更に水素化ナトリウムを加え、ここから大気圧にて直接蒸留したもの、又はAldrich社より供給された無水（「Anhydrous」）グレードを使用した。

【0062】精製塩化メチレン・・・五酸化二リン（ P_2O_5 ）で乾燥した後、ここから大気圧にて直接蒸留した。

【測定装置と条件等】

（1）核磁気共鳴（NMR）スペクトル：日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR（ 1H ：270MHz、 ^{13}C ：67.8MHz）。溶媒は特に断らない限り重水素化クロロホルムを溶媒として使用し、テトラメチルシランを0ppm対照として23℃にて測定した。

（2）赤外吸収（IR）スペクトル：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR。23℃にて測定した。

（3）X線回折（XRD）スペクトル：リガク（株）製

RINT1500 (X線源: 銅K α 線、波長1.5418 Å)。23℃にて測定した。

(4) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察: 日立製作所 (株) 製H-9000UHR型透過電子顕微鏡 (加速電圧300kV、観察時の真空度約 7.6×10^{-8} Torr) にて行った。

(5) 光励起発光 (PL) スペクトル: 日立製作所 (株) 製F-2500型分光蛍光光度計にて、スキャンスピード60nm/分、励起側スリット5nm、蛍光側スリット5nm、フォトマル電圧400Vの条件で、光路長1cmの石英製セルを用いて室温で測定した。

(6) 吸収スペクトル: ヒューレットパッカード社製HP8453型紫外・可視吸光度計にて石英製セルを用いて室温で測定した。

(7) 熱重量分析 (TG): セイコーインスツルメンツ (株) 製TG-DTA320により、200mL/分の窒素気流下、アルミニウム皿の上で、昇温速度は10℃/分、140℃で保温30分次いで最高設定温度590℃ (サンプル直下の実測温度は602~603℃程度) で保温120分の条件で行った。

【0063】[合成例: 半導体ナノ結晶の合成]

合成例1: CdSeナノ結晶の合成

空冷式のリービッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した無色透明のバイレックス (登録商標) ガラス製3口フラスコにトリオクチルホスフィンオキシド (以下TOPOと略記; 4g) を入れ、マグネチックス

ターラーで攪拌しながら乾燥アルゴンガス雰囲気中で360℃に加熱した。別途、乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で、セレン (単体の黒色粉末; 0.1g) をトリブチルホスフィン (以下TBPと略記; 6.014g) に溶解した液体に更にジメチルカドミウム (Strem Chemical社; 97%; 0.216g) を混合

溶解した原料溶液Aを、ゴム栓 (Aldrich社から供給されるセブタム) で封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Aの一部 (2.0mL) を、前記のTOPOの入ったフラスコに注射器で一気に入注し、この時点を実験の開始時刻とした。反応開始20分後に熱源を除去し約50℃に冷却された時点で精製トルエン (2mL) を注射器で加えて希釈し、更に前記の精製メタノール (10mL) を注入して不溶物を生じさせた。この不溶物を遠心分離 (3000rpm) し、デカンテーションにより上澄み液を除去して分離し、室温にて約14時間真空乾燥して固形粉体を得た。

【0064】この固形粉体のXRDスペクトルにおいて、Wurtzite型CdSe結晶の002面及び110面に帰属される回折ピークを観測したことからCdSeナノ結晶の生成を確認した。また、このCdSeナノ結晶の平均粒径は、TEM観察によれば約4nmであった。このCdSeナノ結晶は、精製トルエン溶液にお

いて、366nm波長の励起光を照射すると赤色の発光帯 (ピーク波長595nm、半値幅43nm) を与えた。

【0065】合成例2: ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶の合成

B. O. Dabbousiら; J. Phys. Chem. B, 101巻, 9463頁 (1997) に記載の方法に準じて行った。これを以下説明する。乾燥アルゴンガス雰囲気中の褐色ガラス製の3口フラスコ中にTOPO (15g) を入れ、減圧下130~150℃での溶融状態で約2時間攪拌した。この間、残留する空気及び水等の揮発性分を置換する目的で、乾燥アルゴンガスにより大気圧に復圧する操作を数回行った。温度設定を100℃として約1時間後、合成例1で得たCdSeナノ結晶の固形粉体 (0.094g) のトリオクチルホスフィン (1.5g、以下TOPと略記) 溶液を加えて、CdSeナノ結晶を含む透明溶液を得た。これを100℃の減圧下で更に約80分間攪拌後、温度を180℃に設定して乾燥アルゴンガスで大気圧に復圧した。別途、乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1N濃度n-ヘキサン溶液 (1.34mL; 1.34ミリモル) とビス (トリメチルシリル) スルフィド (0.239g; 1.34ミリモル) とをTOP (9mL) に溶解した原料溶液Bを、セブタムで封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Bを、注射器により、前記の180℃のCdSeナノ結晶を含む透明溶液に20分間かけて滴下し、90℃に降温後約1時間攪拌を継続した。室温で約14時間静置した後、再び90℃で3時間加熱攪拌した。熱源を除去し、Aldrich社から供給される無水グレード (99.8%) のn-ブタノール (8mL) を反応液に加えて室温まで冷却して、透明な赤色溶液を得た。

【0066】この赤色溶液には、原料のビス (トリメチルシリル) スルフィド等の硫黄化合物の臭気はなく、代わりにセレン特有のニラ様臭気があった。合成例1で得たCdSeナノ結晶の溶液にはこのようなセレン臭はなかったので、該CdSeナノ結晶表面での意図した硫化物生成反応の進行とともに、該ナノ結晶表面における硫黄原子によるセレン原子の置換反応等何らかの機構によるセレンの遊離があったものと推測され、前記文献記載同様にZnSシェルを有するCdSeナノ結晶が生成したものと考えられた。

【0067】この赤色溶液の一部 (8mL) を、乾燥窒素気流下、室温で精製メタノール (16mL) 中に滴下し20分間攪拌を継続する沈殿操作により赤色不溶物を得た。この赤色不溶物を合成例1同様に遠心分離及びデカンテーションにより分離し、精製トルエン (14mL) に再溶解した。この再溶解トルエン溶液を用いて、再び同様の沈殿操作、遠心分離、及びデカンテーションの一連の精製操作を行って固体生成物を得た。この固体

生成物は、1 mLの精製メタノールと振り混ぜて洗浄後、デカンテーションで分離した。この固体生成物は透明赤色の精製トルエン溶液を与え、ここに468 nm波長の励起光を照射すると赤色の発光帯（ピーク波長597 nm、半値幅41 nm）を与えた。この発光は同程度の溶液濃度において、合成例1で得たCdSeナノ結晶の場合よりも明らかに発光強度が大きかったことから、ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶に変換され、表面単位等を経由する非発光過程の寄与が抑制されたものと考えられた。また、この生成物のIRスペクトルは、

TOPOのアルキル基に由来すると考えられる3つの吸収帯を2940、2920、及び2850 cm⁻¹に与えたので、TOPOがナノ結晶表面に結合しているものと考えられた。

【0068】合成例3：ZnOナノ結晶の合成
前記L. Spanhelら著の文献記載の方法により合成した。即ち、関東化学（株）から供給された酢酸亜鉛2水和物（0.8789 g）を遮光したガラスフラスコ内でエタノール（40 mL）に溶解し窒素ガスバブリングを30分間行って溶在空気を置換し、窒素雰囲気下にて溶液を加熱しエタノールの一部（24 mL）を蒸留して共存する水を共沸除去した。液温を室温に戻してエタノール（24 mL）を加え、ここにキシダ化学（株）から供給された水酸化リチウム1水和物（0.2352 g）の粉末を加えて10分間超音波照射して濁りのない溶液を得た。この溶液の吸収スペクトルは314 nmに極大を有するエキシトン発光帯を示したことから、前記文献記載のとおりZnOナノ結晶が生成していることがわかった。またこの溶液は、300 nmの励起光により496 nmに極大を有するブロードな発光帯を与えた。

【0069】【実施例】

実施例1：3-メルカプトプロパン酸MTEGエステル

の合成
東京化成社から供給された3-メルカプトプロパン酸（4.32 g）とトリエチレングリコールモノメチルエーテル（以下MTEGと略記：104.16 g）、及び濃硫酸（0.63 g）を乾燥窒素雰囲気下のフラスコ内に混合し、60℃で攪拌しながら10 mmHg以下の圧力での減圧を10時間継続した。反応液に濃硫酸と同当量の無水炭酸カリウム（関東化学社）を加えて減圧蒸留によりMTEGを留去（1.5 mmHgの圧力にて蒸気温度100-103℃）して濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（n-ヘキサン/アセトン=75/25~60/40で溶出）により精製した。得られた生成物は、IRスペクトルにおいて1730 cm⁻¹にエステル基、及び2870 cm⁻¹のピークと2820 cm⁻¹の肩を含む3050~2650にかけてのブロードな領域にMTEGの炭化水素構造部分にそれぞれ帰属される吸収帯を与えた。更に、¹H-NMRスペクトルにおいて、後述するように予想構造に合致する合理的なシグ

ナルと積分値を与えたので、目的とする3-メルカプトプロパン酸のMTEGエステル（以下MTEG-C3SHと略記）を単離したものと結論した。

¹H-NMRスペクトル：2.64（トリプレット、2プロトン、J=7.3 Hz、原料カルボン酸残基由来のメチレン基）、2.81（トリプレット、2プロトン、J=6.9 Hz、原料カルボン酸残基由来のメチレン基）、3.38（シングレット、3プロトン、メチル基）、3.53~3.58（マルチプレット、2プロトン）、3.63~3.73（マルチプレット、8プロトン）、4.28（トリプレット、2プロトン、J=5.0 Hz、エステル結合に隣接するMTEG残基のメチレン基）。

【0070】実施例2：MTEG-C3SHを結合した半導体超微粒子の合成

合成例2で得たZnSシェルを有するCdSeナノ結晶の全量を、アルミニウム箔で隙間なく包んで遮光したガラス容器内で乾燥窒素雰囲気下精製トルエン（2 mL）に溶解し、更に精製塩化メチレン（10 mL）を加えて均一溶液とした。これを室温で攪拌しながら、実施例1で合成したMTEG-C3SH（0.29 g）の精製塩化メチレン（2 mL）溶液を加えて、室温遮光条件下の攪拌を約2時間継続後、室温で約17時間静置した。その後、精製トルエン（6 mL）を追加し、乾燥窒素気流下100℃に昇温して塩化メチレンを留去するとともに45分間加熱し、室温に冷却した。この反応液に、約9倍容量のn-ヘキサン（純正化学（株））を加え、得られた不溶物を前記合成例1同様に遠心分離とデカンテーションにより分離する精製操作を行った。こうして分離した不溶物を再度精製トルエン（1 mL）に溶解し、同様な精製操作（約9倍容量のn-ヘキサン添加、次いで遠心分離及びデカンテーション）を繰り返して固体生成物を得た。なお、TOPOあるいは過剰のMTEG-C3SH等の有機不純物は、トルエン/n-ヘキサン（1：9容量比）混合溶媒に可溶又は分散するので、ここで記述した精製操作により除去された。

【0071】こうして得た固体生成物は、50重量%のエタノール水溶液への溶解性と発光能（励起波長468 nmにおける発光帯のピーク波長は602 nm、半値幅は39 nm）を兼ね備えていた。また、こうして得た固体生成物のIRスペクトルは、使用したMTEG-C3SH由来のエステル基（1730 cm⁻¹）及び炭化水素構造部分（2870 cm⁻¹のピークと2820 cm⁻¹の肩を含む3000~2750にかけてのブロードな領域）それぞれ帰属される吸収帯を与え、しかも前記の合成例2で述べたTOPOのアルキル基に由来すると考えられる3つの鋭い吸収ピークは観測されなかったため、MTEG-C3SHがTOPOを置換して配位とした半導体超微粒子が得られたものと考えられた。

【0072】実施例3：11-メルカプトウンデカン酸

MTEGエステルの合成

11-メルカプトウンデカン酸(1.70g)と実施例1で使用したMTEG(50mL)、及び濃硫酸(国産化学(株);5滴)を乾燥窒素雰囲気下のフラスコ内に混合し、60℃で攪拌しながら30mmHg以下の圧力での減圧脱水を延べ約36時間行った。反応液を大量の水に攪拌しながら徐々に加えて得た析出物をn-ヘキサン/酢酸エチル(共に純正化学(株))混合溶媒で抽出し、この有機相を飽和重曹水、次いで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥後濾過して濃縮し、室温で真空乾燥した。この生成物の密度は23℃において1.009であった。またこの生成物は、IRスペクトルにおいて1735cm⁻¹にエステル基、及び2920cm⁻¹と2845cm⁻¹のピークを含むMTEG由来の炭化水素構造にそれぞれ帰属される吸収帯を与えた。更に¹H-NMRスペクトルにおいて、後述するように予想構造に合致する合理的なシグナルと積分値を与えたので、前記式(5)の11-メルカプトプロパン酸のMTEGエステル(以下MTEG-C11SHと略記)を単離したものと結論した。

¹H-NMRスペクトル: 1.25-1.67(マルチブレット, 18プロトン, 脂肪族鎖) 2.33(トリブレット, 2プロトン, J=7.6Hz, 原料カルボン酸残基由来のメチレン基), 3.38(シングレット, 3プロトン, メチル基), 3.54~3.58(マルチブレット, 2プロトン), 3.63~3.72(マルチブレット, 8プロトン), 4.23(トリブレット, 2プロトン, J=5.0Hz, エステル結合に隣接するMTEG残基のメチレン基)。

【0073】実施例4:MTEG-C11SHを結合した半導体超微粒子の合成(その1)

合成例1及び合成例2に記載の操作により得たZnSシェルを有するCdSeナノ結晶(0.5g)を、窒素雰囲気下エタノール(純正化学(株)、8mL)中で攪拌して分散しながら、ここに実施例3で合成したMTEG-C11SH(0.4g)を加え約20分間加熱還流させた。この加熱還流により、合成例2の半導体ナノ結晶が溶解して濁りのない赤色エタノール溶液を与えた。反応液を減圧濃縮して得た残渣に実施例2で使用したn-ヘキサンを加えて約20秒間超音波照射して分散させ、次いで遠心分離(4000rpm、6分間)とデカンテーションにより不溶物を分離した。こうして分離した不溶物を精製トルエンに再溶解し、約10倍容量のn-ヘキサン中に注入して析出物を生成させ、これを前記同様に遠心分離とデカンテーションにより分離した。この再溶解、析出及び分離の操作をもう1度繰り返して精製した。この生成物を室温で真空乾燥して得た固体は、エタノール又は50重量%のエタノール水溶液に溶解して濁りのない赤色溶液を与えた。かかるエタノール溶液は実施例2の場合と同一の発光帯を与えた。この固体生成物

のIRスペクトルは、使用したMTEG-C11SH由来のエステル基及び炭化水素構造部分にそれぞれ帰属される吸収帯を与え、しかも前記の合成例2で述べたTOPOのアルキル基に由来すると考えられる3つの鋭い吸収ピークは観測されなかった。MTEG-C11SHがTOPOを置換して配位とした半導体超微粒子が得られたものと考えられた。この固体生成物の有機物含量を前記TGにより測定したところ29重量%であった。この固体生成物のエタノール溶液をガラス基板上にスピンコートすると、濁りのない赤色の塗布膜を与え、この塗布膜は前記同様の発光能を示した。

【0074】実施例5:MTEG-C11SHを結合した半導体超微粒子の合成(その2)

合成例3で得たZnOナノ結晶を含有する溶液の約15%容量を分取し、ここに実施例3で合成したMTEG-C11SH(0.2000g)を加え、窒素雰囲気下攪拌しながら70℃で2時間加熱還流した。次いで、三光純薬(株)から供給されたセルロース製透析膜UC36-32-100(製造元:VISKASE SALES CORP.、カタログ記載の透過分子量の上限値は12000~14000)を使用しエタノールにより透析精製して塩類や過剰量のMTEG-C11SH等の低分子量物を除去した。精製したエタノール溶液を減圧濃縮して得た残渣は、エタノールに再溶解可能で濁りのない溶液を与え、しかも合成例3のエキシトン吸収帯を保持していた。後述する比較例3との比較から、本実施例の生成物はMTEG-C11SHを表面に結合したZnOであり、この効果によりナノ結晶の成長に伴うエキシトン吸収帯の変化が抑止されしかもエタノールへの再溶解性を獲得したものと考えられた。

【0075】[比較例]

比較例1:TOPOを結合した半導体超微粒子の溶解性(その1)

合成例1のCdSeナノ結晶を主体とする半導体超微粒子は、エタノール又は50重量%のエタノール水溶液中で加熱還流しても濁りのない溶液を与えなかった。このことから、疎水性の強いTOPOを有機配位子として結合しているため、アルコール類や水性溶媒への分散性が極端に悪いことがわかった。

【0076】比較例2:TOPOを結合した半導体超微粒子の溶解性(その2)

合成例2のZnSシェルを有するナノ結晶を主体とする半導体超微粒子は、エタノール又は50重量%のエタノール水溶液中で加熱還流しても濁りのない溶液を与えなかった。このことから、疎水性の強いTOPOを有機配位子として結合しているため、アルコール類や水性溶媒への分散性が極端に悪いことがわかった。

【0077】比較例3:有機配位子を結合していない半導体超微粒子の溶解性

合成例3で得たZnOナノ結晶を含有するエタノール溶

液をそのまま減圧濃縮して得た残渣は、エタノール、水及び50重量%のエタノール水溶液のいずれにも再溶解しないZnO粉末を与えた。つまり、何らかの有機配位子を表面に結合しないと半導体結晶の超微粒子どうしが2次凝集し、再溶解性を持たないものと考えられた。

【0078】〔化学的安定性の評価〕室温条件で、実施例2及び実施例4で得た半導体超微粒子のエタノール溶液に10%塩酸を加えたところ、前者は30秒以内にその発光能を消失したにもかかわらず後者はその発光能を保持した。このことから、 ω -メルカプト脂肪酸のMT
EGエステルのメチレン基連鎖長が長いと、半導体結晶

表面に疎水性の脂肪酸鎖の被膜を形成し、プロトン酸等の親水性化学種の接近による該結晶表面の化学反応を阻止する効果を発揮することがわかった。

【0079】

【発明の効果】本発明のポリアルキレングリコール残基を表面に結合している半導体超微粒子は、優れた親水性、生体物質への非特異吸着性、及び該半導体結晶の量子効果による制御された吸発光特性を兼ね備える。また、その溶液の塗布により、濁りのない均質な塗膜を与え、これは前記吸発光特性を保持する。